

Rec'd PET/PTO 26 APR 2005

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 16 FEB 2005

WIPO PCT

10/532828


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054038	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/4-16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/11928	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28.10.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06.11.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK E21B43/22		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  02.06.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  14.02.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Zimpfer, E Tel. +49 89 2399-7881



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-7 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-9 eingegangen am 02.12.2004 mit Schreiben vom 01.12.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |                                      |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Feststellung                |                                      |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-9<br>Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-9<br>Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche 1-9<br>Nein: Ansprüche |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

In diesem Bescheid werden folgende, im Recherchenbericht zitierte Dokumente (D) genannt; die Numerierung wird auch im weiteren Verfahren beibehalten:

- D1:** WO 93/25798 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 23. Dezember 1993 (1993-12-23)  
**D2:** US-A-6 103 820 (SANNER AXEL ET AL) 15. August 2000 (2000-08-15)

**1. Änderungen :**

- 1.1** Die mit Schreiben vom 01.12.2004 eingereichten Änderungen erfüllen die Erfordernisse des Artikels 19 PCT.

**2. Neuheit :**

- 2.1** Da keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente alle Merkmale des **Anspruchs 1** offenbart, werden dieser sowie die abhängige **Ansprüche 2 bis 7 und 8 bis 9**, als neu betrachtet.

**3. Erfinderische Tätigkeit :**

- 3.1** Das **Dokument D1** offenbart die Verwendung von Copolymerisaten von N-vinyl-2-pyrrolidon (Lactam) - mindestens 30 mol% - mit 2-ethylhexyl acrylate, als Gashydratinhibitoren (vgl. Seiten 3 Zeilen 31-35).

Das **Dokument D2** offenbart Copolymerisaten aus N-vinyl-lactam und 10 bis 60 Gew.% von hydrophoben Monomeren, wie n-butylacrylat (vgl. Spalte 2 Z18-27). Die Verwendung solcher Copolymerisaten als Gashydratinhibitoren wird nicht offenbart.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß die Gashydratinhibitoren noch bei möglichst tiefen Temperaturen die Bildung von Gashydraten verhindern.

Weder in Dokument D1 noch in D2, wird die Verwendung von Copolymerisaten auf Basis eines n-Butylacrylat / Lactam Copolymerisats in Kombination mit einem

Lösemittel dessen Flammpunkt grösser 50°C beträgt, als Gashydratinhibitoren nahegelegt.

Deswegen ist Anspruch 1, sowie unabhängige Ansprüche 2-9, als erfinderisch zu betrachten.

## Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus  
5 40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Lactams A  
0,5 bis 60 Gew.-% n-Butylacrylat (Monomer B) und  
10 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C  
als Gashydratinhibitoren, wobei eine Lösung oder Dispersion des Copolymerisats in Lösemitteln mit einem Flammpunkt größer  
15 50°C verwendet wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat aufgebaut ist aus  
20 60 bis 99 Gew.-% A  
1 bis 40 Gew.-% B und  
0 bis 39 Gew.-% C.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Monomeren C kleiner 5 Gew.-%  
25 ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lactam um N-Vinylpyrrolidon  
30 handelt.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation in Lösemitteln mit einem Flammpunkt größer 50°C hergestellt  
35 wird.
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymerisat einen K-wert von 10 bis 100 hat, gemessen in 5 Gew.-%iger Ethanol-Lösung bei 21°C.  
40
7. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in Flüssigkeiten oder Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass diesen Flüssigkeiten oder Gasen Copolymerisate oder deren Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Gashydratinhibitoren zugesetzt werden.  
45

9

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Flüssigkeiten oder Gasen um Erdöl oder Erdgas handelt.

5 9. Lösungen von Copolymerisaten, welche einen K-Wert von 10 bis 45 in 5 gew.-%iger Ethanol-Lösung bei 21°C haben, aufgebaut aus

10 40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten, cyclischen Lactams A

0,5 bis 60 Gew.-% Monomer B

15 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C,

in Lösemitteln mit einem Flammpunkt größer 50°C.

20

25

30

35

40

45

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5200 PCT/PTO

26 APR 2005

PCT/EP2003/011928



10/532828

Applicant's or agent's file reference 0000054038	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/011928	International filing date (day/month/year) 28 October 2003 (28.10.2003)	Priority date (day/month/year) 06 November 2002 (06.11.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC E21B 37/06		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 June 2004 (02.06.2004)	Date of completion of this report 14 February 2005 (14.02.2005)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/011928

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-7, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1-9, filed with the letter of 02.12.2004
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

This report makes reference to the following search report citations (D); the same numbering will be used throughout the procedure:

**D1:** WO 93/25798 A (SHELL CANADA LTD; SHELL INT RESEARCH (NL)) 23 December 1993 (1993-12-23)

**D2:** US-A-6 103 820 (SANNER AXEL ET AL)  
15 August 2000 (2000-08-15)

**1. Amendments:**

**1.1** The amendments submitted with the letter of 1 December 2004 meet the requirements of PCT Article 19.

**2. Novelty:**

**2.1** Since none of the search report citations discloses all the features of **claim 1**, that claim and dependent claims **2 to 7 and 8 and 9** are considered novel.

**3. Inventive step:**

**3.1 D1** discloses the use of copolymers of N-vinyl-2-pyrrolidone (lactam) - at least 30 mol % - with 2-ethylhexyl acetates, as gas hydrate inhibitors (cf. page 3, lines 31 to 35).

**D2** discloses copolymers of N-vinyl lactam and 10 to 60 wt % hydrophobic monomers, such as n-butylacrylate (cf. column 2, lines 18 to 27). **D2** does not disclose the use of these copolymers as gas hydrate inhibitors.

The problem addressed by the present invention can thus be considered that of the gas hydrate inhibitors' still preventing the formation of gas hydrates at the lowest possible temperatures.

Neither D1 nor D2 suggests the use as gas hydrate inhibitors of copolymers based on an n-butylacrylate - lactam copolymer combined with a solvent of which the flash point is greater than 50 °C.

Therefore claim 1 and claims 2 to 9 can be considered inventive.

REPLACED BY  
ART 34 AMOT

10/532828  
JC12 PCT/PTC 26 APR 2005

**THE FOLLOWING ARE THE ENGLISH TRANSLATION  
OF ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT (ARTICLE 34):**

**Amended Sheets (Pages 8-9)**

What is claimed is:

1. The use of copolymers composed of  
5 from 40 to 99.5% by weight of at least one ethylenically unsaturated lactam A  
from 0.5 to 60% by weight of monomers B having a water  
10 solubility of less than 10 parts by weight of monomer in 100 parts by weight of water (at 21°C) and  
from 0 to 50% by weight of other monomers C  
15 as gas hydrate inhibitors.
2. The use according to claim 1, wherein the copolymer is composed of  
20 from 60 to 99% by weight of A  
from 1 to 40% by weight of B and  
from 0 to 39% by weight of C.
3. The use according to either of claims 1 and 2, wherein the  
25 proportion of the monomers C is less than 5% by weight.
4. The use according to any of claims 1 to 3, wherein the lactam is N-vinylpyrrolidone.
- 30 5. The use according to any of claims 1 to 4, wherein monomers B are selected from C1 to C20 alkyl (meth)acrylates, vinyl esters of carboxylic acids containing up to 20 carbon atoms, styrenics having up to 20 carbon atoms, ethylenically unsaturated nitriles, vinyl halides, vinyl ethers of alcohols  
35 containing from 1 to 10 carbon atoms, aliphatic hydrocarbons having from 2 to 8 carbon atoms and one or two double bonds, or mixtures of these monomers.
6. The use according to any of claims 1 to 5, wherein the  
40 monomers B are C4 to C8 alkyl (meth)acrylates.
7. The use according to any of claims 1 to 6, wherein a solution or dispersion of the copolymer in solvents having a flashpoint greater than 50°C is used.

8. The use according to any of claims 1 to 7, wherein the copolymer is prepared by solution polymerization in solvents having a flashpoint greater than 50°C.
- 5 9. The use according to any of claims 1 to 8, wherein the copolymer has a K value of from 10 to 100, measured in 5% by weight ethanol solution at 21°C.
- 10 10. A process for preventing or reducing the formation of gas hydrates in liquids or gases, which comprises adding to these liquids or gases copolymers or solutions thereof according to any of claims 1 to 9 as gas hydrate inhibitors.
- 15 11. The process according to claim 10, wherein the liquids or gases are mineral oil or natural gas.
12. A solution of copolymers which has a K value of from 10 to 45 in 5% by weight ethanol solution at 21°C, composed of
- 20 from 40 to 99.5% by weight of at least one ethylenically unsaturated, cyclic lactam A
- from 0.5 to 60% by weight of monomers B having a water solubility of less than 10 parts by weight of monomer in 100
- 25 parts by weight of water and
- from 0 to 50% by weight of other monomers C
- in solvents having a flashpoint greater than 50°C.

30

35

40

45

# Vinyl lactam copolymers as gas hydrate inhibitors

## Abstract

5

The use of copolymers composed of

from 40 to 99.5% by weight of at least one ethylenically unsaturated lactam A

10

from 0.5 to 60% by weight of monomers B having a water solubility of less than 10 parts by weight of monomer in 100 parts by weight of water and

15 from 0 to 50% by weight of other monomers C

as gas hydrate inhibitors.

20

25

30

35

40

45